

1724/3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of
Inventor(s): NISHIMURA et al.

Appln. No.: 09 | 444,298
Series Code ↑ | ↑ Serial No.



Group Art Unit: Unknown

Filed: November 22, 1999

Examiner: Unknown

Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

Atty. Dkt. PMS 265035 | ND-G326-US
M# | Client Ref

Date: March 15, 2000

**SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND
PRIORITY DOCUMENT IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365 this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
10-339526	Japan	November 30, 1998
11-289715	Japan	October 12, 1999

RECEIVED
MAR 21 2000
JC 1700 MAIL ROOM

Respectfully submitted,

Pillsbury Madison & Sutro LLP
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, NW

Ninth Floor
Washington, DC 20005-3918
Tel: (202) 861-3000
Atty/Sec: TJK/nmw

By Timothy J. Klima
Atty:

Reg. No. 34852

Sig: *[Signature]* 17698

Fax: (202) 822-0944
Tel: (202) 861-3662

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1998年11月30日

出 願 番 号
Application Number: 平成10年特許願第339526号

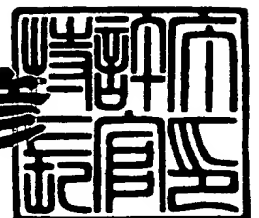
出 願 人
Applicant (s): 株式会社デンソー

RECEIVED
1999 11 21
TC 1700 MAIL ROOM

1999年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3078388

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-64410

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明の名称】 ハニカム構造体

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 西村 養

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 伊藤 啓司

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 : 45~55重量%, Al_2O_3 : 33~42重量%, MgO : 12~18重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体において、

上記セルの密度は600メッシュ以上であり、かつ、上記隔壁の気孔率は35%以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 請求項1において、上記ハニカム構造体は、上記隔壁の表面に触媒を担持する触媒担体であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項3】 請求項1, 2において、上記隔壁の表面の平均粗さ R_z は1~5 μm であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項において、上記隔壁の内部に形成された細孔の平均径は、1~10 μm であることを特徴とするハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、内燃機関の排ガス浄化装置の触媒担体に用いられるコーゼライト製のハニカム構造体、特にセル密度の高いハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より、排ガス浄化装置の触媒担体としては、図4、図5に示すごとく、コーゼライト等よりなる隔壁90をハニカム状に配置して多数のセル99を設けたハニカム構造体9が用いられている。そして、このハニカム構造体9の隔壁90の表面に排ガス浄化用の触媒8を担持させることにより、排ガス浄化機能が発揮される。

【0003】

【解決しようとする課題】

ところで、上記排ガス浄化装置においては、近年、さらなる浄化性能の向上および小型化が求められている。

この浄化性能の向上と小型化という2つの要求を満足するためには、ハニカム構造体のセル密度の増大（高メッシュ化）、即ち、単位面積あたりに存在するセルの数を増加させることが有効である。これは、セルの表面積を増加して、排ガスと触媒との接触面積を増大させるためである。

【0004】

また、ハニカム構造体の高メッシュ化の効果を発揮させるためには、排ガス通路を十分に確保して圧力損失が生じないようにする必要がある。そのため、触媒担持時にセルの目詰まりが生じないようにする必要がある。しかしながら、600メッシュ（個／in²）以上の高メッシュハニカム構造体においては、従来の低メッシュ（400メッシュ以下）のハニカム構造体の場合よりも、触媒担持時にセルの目詰まりが生じ易い。

【0005】

上記触媒の担持は、触媒成分を用いて作製した触媒スラリー（触媒スラリー）をハニカム構造体の隔壁に塗布し、乾燥させることにより行う。このとき、触媒スラリー内の固形分の濃度（以下、スラリー濃度という）が高いほど上記目詰まりが生じやすい。一方、目詰まりを防止するためにスラリー濃度を低下させるという対策も考えられる。しかし、単純に触媒スラリーの低濃度化を図った対策では、1回の触媒スラリー塗布により担持される触媒量が少なくなりすぎる。それ故、触媒スラリーの塗布回数を大幅に増加させる必要があり、製造コストの増大を招いてしまう。

【0006】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、600メッシュ以上の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】

請求項1に記載の発明は、 SiO_2 : 45～55重量%, Al_2O_3 : 33～4

2重量%, MgO: 12~18重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体において,

上記セルの密度は600メッシュ以上であり, かつ, 上記隔壁の気孔率は35%以上であることを特徴とするハニカム構造体にある。

【0008】

本発明のハニカム構造体においては, 上記セル密度を, 上記のごとく, 600メッシュ以上という高メッシュとする。ここで, 上記メッシュは, 1 in^2 面積当たりのセルの数(個数/ in^2)である。このセル密度が600メッシュ未満の場合には, 触媒を担持させて排ガス浄化装置を構成した際の浄化性能の大幅な向上が望めない。一方, セル密度は高いほど好ましいが, 製造技術等により制限される。

【0009】

また, 上記高メッシュ化を図るためには, 隔壁の薄肉化が不可欠となる。具体的には, 隔壁厚みは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。 $150\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には, ガスの通過抵抗(圧力損失)が大きくなるおそれがある。そのため, より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。

【0010】

また上記隔壁は, その気孔率, 即ち, 隔壁の単位体積あたりに存在する中空状の細孔が占める体積の割合が35%以上である。気孔率が35%未満の場合には, 触媒の担持性が向上せず, 触媒成分を含有する触媒スラリーの塗布工程を多数回繰り返す必要があるという問題がある。一方, 気孔率が高すぎる場合には, 上記隔壁の強度が低下するという問題がある。そのため上記気孔率の上限値は50%であることが好ましい。

【0011】

次に, 本発明の作用につき説明する。

本発明のハニカム構造体は, 上記のごとく, 600メッシュ以上という高いセル密度を有していると共に隔壁の気孔率が35%以上である。そのため, 上記隔壁に触媒を担持させる場合に, セルの目詰まりの防止と触媒担持量の確保とを同

時に行うことができる。

【0012】

即ち、上記隔壁の気孔率を従来の平均的な25%から35%以上に増加させることにより、同一濃度の触媒スラリーを塗布した場合、従来よりも触媒担持量が多くなる。そのため、同一量の触媒担持を行う場合には、スラリー濃度を従来よりも低くすることができる。

【0013】

一方、スラリー濃度が低いほど、セルの目詰まりの発生を少なくすることができる。

それ故、600メッシュ以上という高セル密度化を図った場合でも、上記のごとく隔壁の気孔率を35%以上とすることにより、セルの目詰まりの発生を抑制しつつ、従来と同様の触媒担持量を確保することができる。

【0014】

したがって、本発明によれば、600メッシュ以上の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供することができる。

【0015】

次に、請求項2に記載の発明のように、上記ハニカム構造体は、上記隔壁の表面に触媒を担持する触媒担体とすることができる。上記触媒としては、例えば、NO_x、CO、HC等を浄化する三元触媒等がある。具体的な成分としては、アルミナ粉と、白金、パラジウムとの混合物等がある。また、この場合のハニカム構造体は、例えば、自動車の排気ガスを浄化する触媒コンバーターにおける触媒担体として適用することができる。

【0016】

上記触媒の担持は、担持される触媒成分等により触媒スラリー濃度の条件は異なるが、例えば、固形分の濃度が45%以下の触媒スラリーを上記隔壁に塗布することにより行うことが好ましい。固形分の濃度（スラリー濃度）が45%を超える場合には、上記600メッシュ以上のセルにおいて目詰まりが生じやすくなるという問題がある。一方、スラリー濃度が低くなりすぎると触媒担持量が減少するので、スラリー濃度の下限値は、40%であることが好ましい。

【0017】

また、請求項3に記載の発明のように、上記隔壁の表面の平均粗さ R_z は1～5 μm であることが好ましい。平均粗さ R_z が1～5 μm の範囲外にある場合には、上記隔壁への触媒の密着力が低下するおそれがある。この理由は、触媒成分として用いられるアルミナ粉の粒径が1～5 μm の範囲内に多く分布するためであると考えられる。

【0018】

また、請求項4に記載の発明のように、上記隔壁の内部に形成された細孔の平均径は、1～10 μm であることが好ましい。細孔の平均径が1 μm 未満の場合には上記アルミナ粉が細孔に入らないため密着力が低下するという問題があり、一方、10 μm を超える場合には隔壁の強度が低下するという問題がある。

【0019】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるハニカム構造体につき、図1～図2を用いて説明する。

本例においては、セル密度の異なる5種類のハニカム構造体を作製し、その触媒担持性等を比較した。5種類のうち4種類は本発明品（試料E1～E4）であり、1種類はセル密度が低い比較品（試料C1）である。

【0020】

本発明品である試料E1～E4は、図1に示すごとく、 SiO_2 : 45～55重量%、 Al_2O_3 : 33～42重量%、 MgO : 12～18重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁10をハニカム状に設けて多数のセル15を形成してなるハニカム構造体1である。

上記セル15の密度は600～1200メッシュであり、かつ、上記隔壁10の気孔率は35%である。本例のセル15の形状は正方形である。

【0021】

以下に、本例のハニカム構造体（試料E1～E4、C1）の製造方法を示す。

まず、ハニカム構造体1の原料となるコーゼライト原材料を準備した。コー

ジェライト原材料としては、カオリン、水酸化アルミニウム、アルミナ、タルク、カオリン、カーボン粒子等を含有するものを用いた。また、気孔率の調整は、上記カーボン粒子、カオリン、タルク、水酸化アルミニウム等の含有量を調整することによって行った。

【0022】

上記カーボン粒子は焼成時に焼失することにより、カオリン、タルクは焼成反応過程において成分移動による気孔の形成を促進させることにより、また、上記水酸化アルミニウムは原料中の結晶水が蒸発することにより、細孔形成を促進することができる。

【0023】

次に、上記コーージェライト原材料とバインダとしての水を所定量混練した後、これをハニカム構造体成形用金型を用いてハニカム状に押出成形する。次いで、押出成形されたハニカム状の中間材を乾燥させた後、所定寸法に切断して焼成する。焼成は、約 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温レートで 1400°C まで昇温させた後、これを5時間保持し、次いで、室温まで徐冷するという条件で行った。この焼成の後ハニカム構造体1が完成した。

【0024】

得られた試料E1～E4、C1は、いずれも、直径 103 mm 、長さ 108 mm の寸法を有し、隔壁厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率35%である。そして、セル密度は、それぞれ、試料C1が400メッシュ、E1が600メッシュ、E2が800メッシュ、E3が1000メッシュ、E4が1200メッシュである。

また、上記隔壁10の表面の平均粗さ R_z は、いずれも $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。また、隔壁10の内部に形成された細孔の平均径は、いずれも $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。

【0025】

次に、本例では、各試料に対して、スラリー濃度を変えた触媒スラリーを塗布し、セルの目詰まり数を測定した。担持させた触媒はいわゆる三元触媒であって、白金、パラジウムよりなり、アルミナを介して上記隔壁10に担持させるものである。

触媒スラリーの作製は、触媒成分に水を加えてスラリー化することによって行った。そして、触媒スラリーとしては、触媒成分（固形分）と水との割合を調整することにより、40、45、50、55%の4種類の濃度のものを準備した。

【0026】

次に、容器に蓄えられた各濃度の触媒スラリーに各試料を浸漬して、ディップコーティング法により隔壁の表面に触媒スラリーを塗布した。次いで、乾燥させ、各試料ごとにセルの目詰まり数を測定した。

測定結果を図2に示す。同図は、横軸にセル密度（メッシュ）を、縦軸にセルの目詰まり数をとったものである。

【0027】

同図より知られるごとく、いずれのスラリー濃度においても、セル密度が高いほどセルの目詰まり数が増加することが分かる。一方、スラリー濃度が45%以下の場合には、少なくとも600メッシュまでは目詰まりは発生せず、それ以上のセル密度の場合でも目詰まりは4個以下におさまった。

この結果から、本例のように気孔率が35%の場合には、スラリー濃度を45%以下とすることにより、ほぼセルの目詰まりを防止できることが分かる。

【0028】

実施形態例2

本例では、実施形態例1における試料E1を基準として、その気孔率を変更させた試料C2、E5を作製し、これらの触媒担持量比を求めた。

試料C2は、上記コーゼライト原材料におけるカーボン粒子等の含有量を変更し気孔率を25%に変更した比較品である。また、試料E5は、同様に、上記コーゼライト原材料におけるカーボン粒子等の含有量を変更し気孔率を50%に変更した本発明品である。これら試料C2、E5の他の条件は、実施形態例1の試料E1と同様である。

【0029】

次に、試料E1、E5、C2に対して、スラリー濃度が40～55%の触媒スラリーを1回塗布し、担持された触媒量の比（触媒担持量比）を求めた。この触媒担持量比は、試料E1にスラリー濃度50%の触媒スラリーを担持した場合を

100として算出した。

測定結果を図3に示す。同図は、横軸にスラリー濃度(%)を、縦軸に触媒担持量比をとったものである。

【0030】

同図より知られるごとく、いずれの気孔率においても、触媒濃度が高くなるほど触媒担持量が多くなることが分かる。

また、触媒濃度が同一の場合には、気孔率が高いほど触媒担持量が多くなることも分かる。

【0031】

また、同図において、従来品である試料C2(気孔率25%)と、本発明品である試料E1(気孔率35%)とを比較すると、前者に55%濃度の触媒スラリーを塗布した場合と後者に40%濃度の触媒スラリーを塗布した場合の担持量が同等である。この結果から、気孔率を25%から35%に増加させることによって、同一量の触媒を担持するために15%ものスラリー濃度低下を図ることができるということが分かる。

【0032】

即ち、600メッシュ以上という高いセル密度を有するハニカム構造体においては、その隔壁の気孔率を35%以上にすることによって、塗布回数を増大させることなく触媒スラリーの低濃度化を図ることができる。そして、この触媒スラリーの低濃度化によって、実施形態例1に示すごとく、セルの目詰まりを防止することができる。

【0033】

なお、上記各実施形態例においては、いずれも、セル形状が4角形(正方形)の場合について示したが、これを変更して6角形とした場合も同様である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施形態例1における、ハニカム構造体の構成を示す説明図。

【図2】

実施形態例1における、セル密度とセルの目詰まり数との関係を示す説明図。

【図 3】

実施形態例 2 における、スラリー濃度と触媒担持量比との関係を示す説明図。

【図 4】

従来例における、ハニカム構造体の構造を示す説明図。

【図 5】

従来例における、隔壁の触媒担持状態を示す説明図。

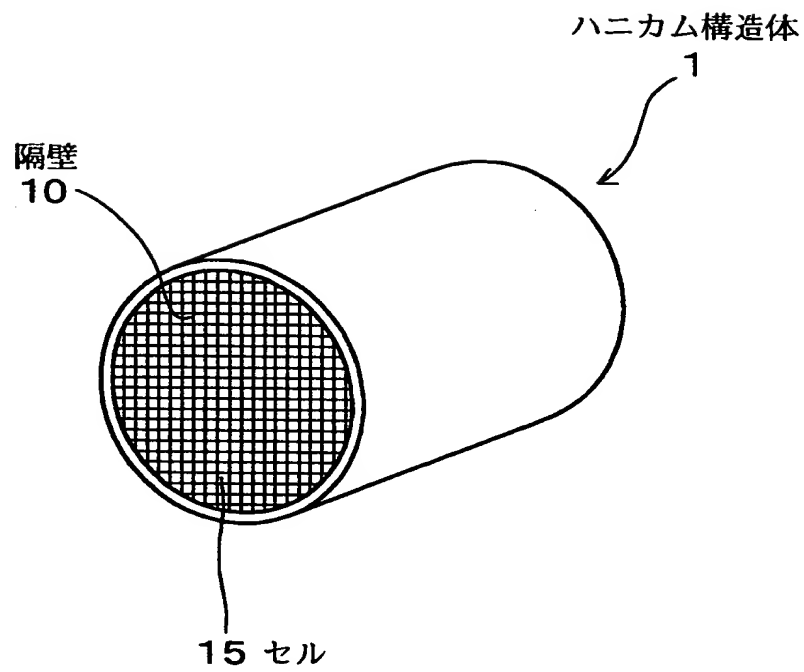
【符号の説明】

- 1 . . . ハニカム構造体,
- 10 . . . 隔壁,
- 15 . . . セル,
- 8 . . . 触媒,

【書類名】 図面

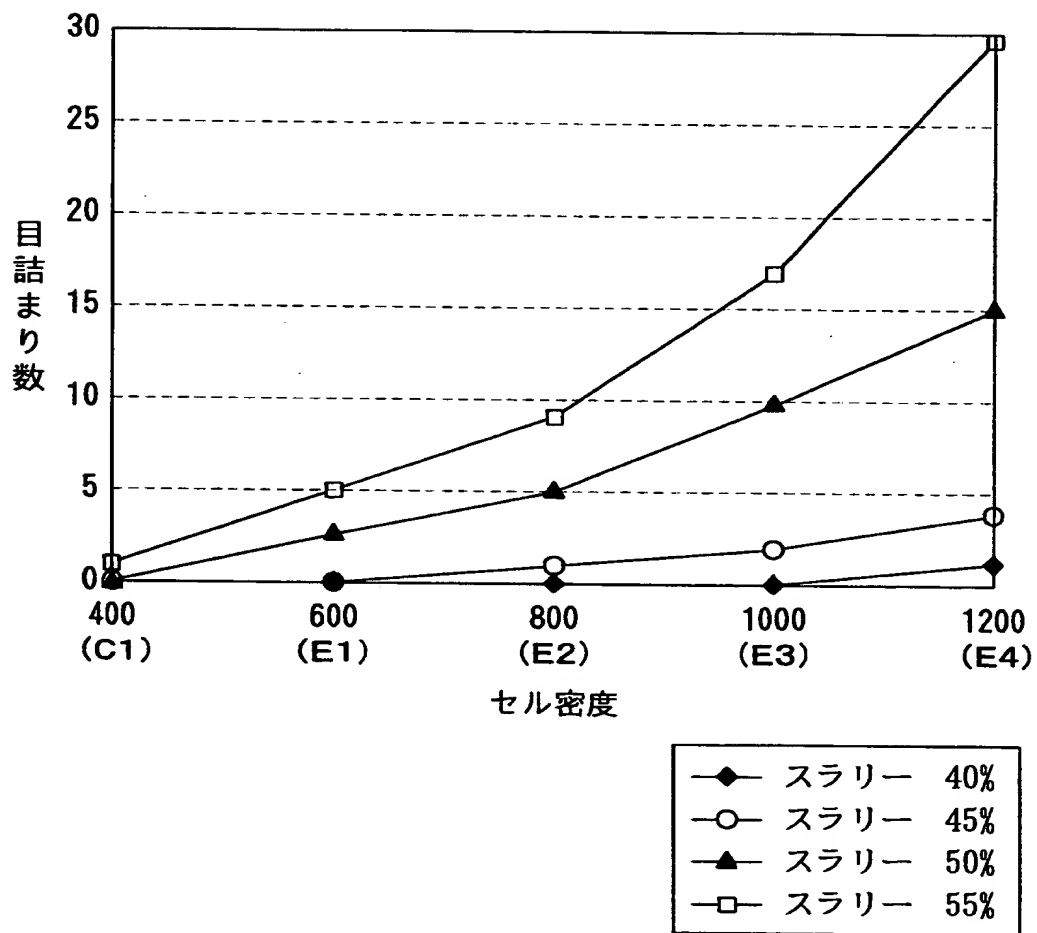
【図 1】

(図 1)



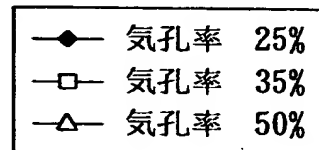
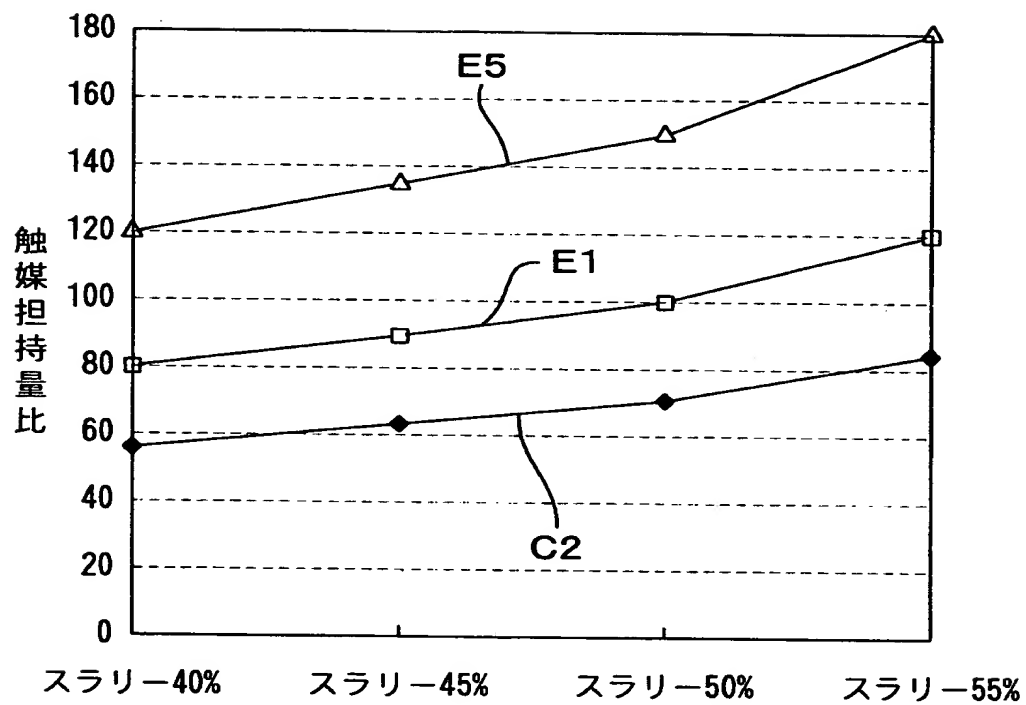
【図 2】

(図 2)



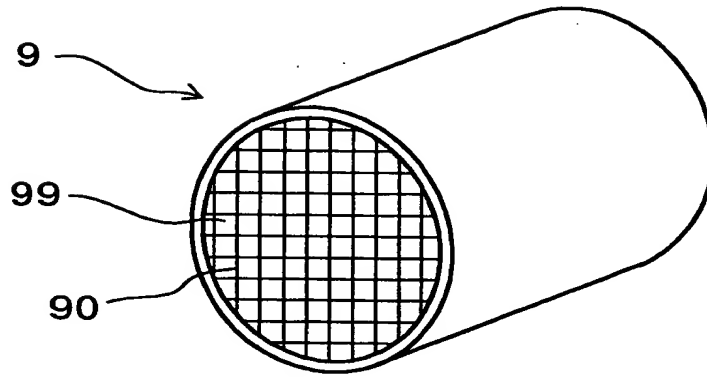
【図 3】

(図 3)



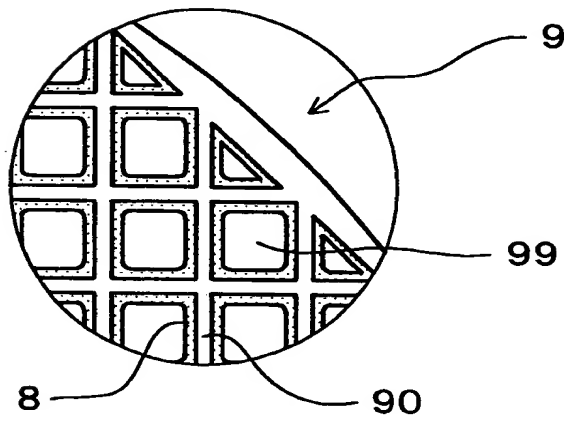
【图 4】

(图 4)



【图 5】

(图 5)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 600メッシュ以上の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供すること。

【解決手段】 SiO_2 : 45～55重量%, Al_2O_3 : 33～42重量%, MgO : 12～18重量%の化学組成よりなるコーージェライトを主成分とする隔壁10をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体1において、セル15の密度は600メッシュ以上であり、かつ、隔壁10の気孔率は35%以上である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成10年 特許願 第339526号
受付番号	59800768863
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成11年 3月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成10年11月30日
【特許出願人】	
【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー
【代理人】	申請人
【識別番号】	100079142
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル 高橋特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 祥泰
【選任した代理人】	
【識別番号】	100110700
【住所又は居所】	名古屋市中村区名駅三丁目26番19号 名駅永 田ビル高橋特許事務所
【氏名又は名称】	岩倉 民芳

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー